



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ : H01M 4/92, B01J 23/52	A1	(11) International Publication Number: WO 94/24710 (43) International Publication Date: 27 October 1994 (27.10.94)
(21) International Application Number: PCT/GB94/00835 (22) International Filing Date: 20 April 1994 (20.04.94) (30) Priority Data: 9308094.3 20 April 1993 (20.04.93) GB (71) Applicant (for all designated States except US): JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY [GB/GB]; 78 Hatton Garden, London EC1N 8JP (GB). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): POTTER, Robert, John [GB/GB]; 23 Tanners lane, Chalkhouse Green, South Oxfordshire RG4 9AE (GB). RALPH, Thomas, Robertson [GB/GB]; 94 Shaftesbury Road, Reading, Berkshire RG3 2QJ (GB). BUCHANAN, Jeffrey, Stuart [GB/US]; 22 Monroe Path, Maple Shade, NJ 08052 (US). (74) Agent: WISHART, Ian, Carmichael; Johnson Matthey Technology Centre, Blounts Court, Sonning Common, Reading RG4 9NH (GB).		(81) Designated States: CA, FI, JP, NO, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(54) Title: ELECTROCATALYST MATERIAL COMPRISING A PLATINUM ALLOY OR A CONDUCTIVE SUPPORT (57) Abstract An electrocatalyst material for use in an acid electrolyte environment, comprising platinum or a platinum alloy supported on a conductive support, and gold, gives unexpectedly improved performance over similar electrocatalysts without gold.		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509094

(43) 公表日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 1 M 4/92		9351-4K	H 0 1 M 4/92
B 0 1 J 23/89		9538-4D	B 0 1 J 23/89

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-522933
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月20日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)10月19日
(86) 国際出願番号 PCT/GB94/00835
(87) 国際公開番号 WO94/24710
(87) 国際公開日 平成6年(1994)10月27日
(31) 優先権主張番号 9308094.3
(32) 優先日 1993年4月20日
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, FI, JP, NO, US

(71) 出願人 ジョンソン マッセイ パブリック リミ
テッド カンパニー
イギリス国, ロンドン, イーシー1エヌ
8ジェイビー, ハットン ガーデン 78
(72) 発明者 ボッター, ロバート ジョン
イギリス国, オックスフォードシャー, ア
ールジー4 9エーイー, サウス チョー
クハウス グリーン, タナーズ レーン
23
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白金合金又は導電性担体を含む電極触媒材料

(57) 【要約】

導電性担体の上に支持された白金又は白金合金、及び金を含む、酸性電解質条件中で使用するための電極触媒材料は、金を含まない同様な材料を超える予想以上に改良された性能を与える。

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1種の合金用元素で合金にされた白金、及び金を含み、導電性担体の上に支持され、白金対合金用元素の原子数の比が80:20~20:80であり、金が全触媒重量の0.0001重量%以上から3重量%未満までの配合量で存在する、酸性電解質条件中で使用するための電極触媒材料。
2. 前記合金用元素が周期律表のIVB、VIB、VIIB、VIII、IB、及びIIIA族から選択された1種以上の元素である請求の範囲第1項又は2項に記載の電極触媒材料。
3. 前記合金用元素がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、及びHfの1種以上である請求の範囲第2項に記載の電極触媒材料。
4. 前記合金用元素がCr、Mn、Co、及びNiの1種以上である請求の範囲第3項に記載の電極触媒材料。
5. 前記合金用元素がNiである請求の範囲第4項に記載の電極触媒材料。
6. 0.05~0.5重量%のロジウムもまた存在する請求の範囲第1~4項のいずれか1項に記載の電極触媒材料。
7. 請求の範囲第1~6項のいずれか1項に記載の電極触媒材料を含む電極。
8. 電極触媒として、請求の範囲第1~4項のいずれか1項に記載の電極触媒材料を含む酸性電解質燃料電池。
9. 白金触媒のスラリーに少なくとも1種の金化合物を添加し、次いでその金を還元する過程を含む、酸性電解質条件中で使用するための、請求の範囲第1~7項のいずれか1項に記載の電極触媒材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

白金合金又は導電性担体を含む電極触媒材料

本発明は、改良された触媒材料、とりわけ酸性電解質燃料電池に使用するための改良された電極触媒材料に関する。

燃料電池の分野において、電極の一方又は両方を被覆するために使用される電極触媒の製造について非常に多数の提案がなされている。燃料電池において、水素、炭化水素、又はメタノールのような酸素含有燃料であることができる燃料が、燃料電極（アノード）で酸化され、酸素がカソードで還元されることを再考することは有益である。電解質は電極に接触し、アルカリ性又は酸性、液体又は固体であることができる。リン酸型燃料電池（P A F C）は、商業化に最も近い燃料電池のタイプであり、炭化水素系燃料の輸入を減らし、発電による公害発生を無くすといったかなりの経済的・環境的圧力のある特に日本に多数の実証用装置がある。しかしながら、必要な資本経費に対して発電出力が低すぎるため、多くの人々は、燃料電池は実験的領域を超えそうにないと考えている。リン酸型燃料電池において、発電出力はある部分においてカソード触媒の活性によって制限されている。カソード触媒の活性の増加は、同じ効率においてより高い電力密度をもたらすことができる。したがって、単位電力あたりの資本経費は、性能の増加に比例して減少する。カソード触媒のコストは燃料電池スタックのコストの一部に過ぎないため、スタックの電力密度の増加は、触媒自体の価格増加の割合によらず単位電力あたりの資本経費を減少させる。このため、改良された性能を有するカソード触媒は、単位電力あたりの総資本経費を減らすにおいて大きな価値を有するであろうことが広く認識されて

いる。

本発明者らは、驚くべきことに、酸性電解質燃料電池に使用される既存の電極触媒に金を添加することが、改良された性能の触媒を提供することを見出した。従来は、主として金属－酸素の結合強度が弱い理由により、金は酸性条件下の電極触媒として有効でないと考えられてきた（例えば、「燃料電池ハンドブック」、Eds A J ApplebyとF R Foulkens, 383頁、Van Norstrand Reinhold, NY (1989

）、米国特許第3223556号を参照されたい）。

本発明は、少なくとも1種の合金用元素で合金にされた白金、及び金を含み、導電性担体（conductive support）の上に支持され、白金と合金用元素の原子数の比が80：20～20：80の範囲であり、金は全触媒重量の0.0001重量%以上から3重量%未満までの範囲で存在する、酸性電解質条件中で使用するための電極触媒材料を提供するものである。

また、本発明は、本発明の電極触媒を含む酸性電解質条件中で使用するための電極を提供する。

さらにまた、本発明は、本発明の電極触媒材料を採用した酸性電解質燃料電池を提供する。

電極触媒材料が白金合金を含む場合、好ましくは合金用元素（複数でもよい）は遷移金属、より好ましくは「化学と物理のハンドブック、64版、CRC Press」の周期律表のIVB、VIB、VIIB、VIII、IB、及びIIIA族から選択される。さらに好ましくは、合金用元素は、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Zr、及びHfの1種以上、とりわけCr、Mn、Co、Niの1種以上より選択される。

適切な導電性担体は、例えば市販の導電性炭素である。この目的のために担体が特別に調製されることができる。好ましくは、炭素

はオイルファーネスカーボンブラック又はアセチレンブラックから選択されることができる。これらは商業的に調製されたままで使用されることもでき、又はグラファイト性を高めるために特別に処理されることもできる。

好ましい金の配合量は、全触媒重量の0.1～1重量%の範囲である。

本発明の新規な電極触媒材料の製造方法において、1種以上の金化合物が既存のPt触媒材料のスラリーに添加され、電極触媒材料を得ることができる。この方法は、白金触媒のスラリーに、少なくとも1種の金化合物を添加し、次いで金を還元する工程を含むことができる。この方法は、白金と金を一緒に堆積させるのではなく、電極の予めの作成と、その後の金の堆積を必要とする。白金は金前駆体の添加の前に還元状態にある。金を還元するために化学的還元剤が使用され

る。

場合により、0.005～0.5重量%のような少量のロジウムが金と共に有益に添加されることができる。

本発明の電極触媒材料は、触媒分野の当業者が公知のいくつかの方法で調製されることができる。

本発明の電極触媒材料を採用する電極は、金を含まない電極触媒材料を採用する同等な電極に比較し、予想外に優れた性能を呈する。特に、種々の炭素担体材料を含む広範囲な試験条件にわって性能が実証されている。

本発明の電極触媒材料を使用するにおける付加的な利益は、燃料電池触媒の水含有率の改良された制御であると考えられる。本発明者らは、電極触媒材料を結合させ且つそれを疎水性にさせるために電極作成において使用されるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のような通常使用される疎水性ポリマーよりも、金がより効率

的な水含有率の制御を提供すると考える。

PTFEの使用に伴う問題には、特に小さい気孔の中の全ての触媒座を保護することができないこと、及び活性触媒座をマスクする危険があることである。金は活性触媒と同等の小さいサイズ (例、直径10～100 Å) の非常に微細な核として堆積されることができるため、触媒の気孔の中に侵入することができ、触媒の水含有率のより効率的な制御を提供するものと考えられる。

本願で開示の電極触媒材料は、リン酸型燃料電池 (PAFC)、及び他の酸性電解質燃料電池、例えば電解質がペルフルオロスルホン酸材料を一般に基礎とする固体プロトン伝導性ポリマー膜を含むプロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) としても知られる固体ポリマー燃料電池 (SPFC) に使用することができる。また、本願で開示の材料は、酸性電解質燃料電池以外の他の酸性電解質条件で使用することもできる。

次に、本発明の電極触媒材料を例によって説明する。

以降において、用語「活性」と「性能」は下記に定義するように用いる。当該技術で一般に実施されているようにして、触媒とPTFEを混合し、防水処理し

た炭素ペーパーに施し、そして焼成して疎水性電極を調製する。反応体として空気と酸素を用い、ハーフセル (half-cell) で活性と性能を測定する。この測定は 180°C 、大気圧、及び 100% リン酸電解質において行う。活性は、存在する触媒の単位重量あたりの酸素還元能力の尺度であり、反応体として酸素を用い、動的水素電極 (DHE) に対して 900 mV の自由電位の IR (内部抵抗) において電極を通る電流によって測定され、存在する白金の 1 mg あたりの mA で表される。実際には、リン酸型燃料電池のカソードは、オキシダントガスとして空気を用い、高電流密度 ($100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上) で運転される。電極性能の測

定に関し、オキシダントとして空気を用いて $200\text{ mA}/\text{cm}^2$ の内部抵抗自由電極電位を用いる。

例 1

比較例：XC72R 炭素材上の Pt が 10.0 重量%、Ni が 3.0 重量% (XC72R 炭素材は、キャボットヨーロッパ社 (Neuilly sur Seine、フランス) から入手のファーンエスブラック)

6 リットルの脱塩水 ($\text{pH} = 6$) を攪拌しながら、それに XC72R (87 g) を添加した。このスラリーを 65°C に 30 分間維持した。重炭酸ナトリウム溶液 (200 cm^3 の H_2O の中に 31.9 g) を添加し、その温度を 98°C に昇温し、30 分間維持した。蠕動ポンプを用い、10 分間にわたって塩化白金酸 (200 cm^3 の H_2O の中に 10 g Pt 当量が溶解) をスラリーに添加した。

次いで $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 cm^3 の H_2O の中に 3 g の Ni) を蠕動ポンプによって 10 分間にわたって添加し、そのスラリーをさらに 2 時間煮沸させた。

このスラリーを 90°C まで放冷し、ホルムアルデヒド溶液 (1 体積%、 280 cm^3) を蠕動ポンプによって 10 分間にわたって添加した。このスラリーをさらに 1 時間煮沸し、その後 90°C まで冷し、そして濾過した。脱塩水を用い、残留物の可溶性塩素イオンを洗浄した。

濾過ケーキを105℃のオーブン中で終夜にて乾燥し、次いで本と乳棒を用

いて粉碎した。

次いで窒素が流れる雰囲気中でこの材料を930℃の温度まで加熱し、この温度に60分間維持し、合金を作成した。これにより、名目上の組成で10重量%のPt、3重量%のNi、Pt:Niの

原子数の比が50:50の触媒を得た。

例2

比較例：シャウニイガム (Shawinigam) 炭素材上の10重量%のPt/Ni
(シャウニイガム炭素材は、シェブロンケミカルズ (ヒューストン、テキサス州、米国) から入手のアセチレンカーボンブラック)

例1の操作を繰り返し、但しXC72Rの代わりにシャウニイガム炭素材を使用した。

例3

実施例：XC72R炭素材上の10%のPt、3.0%のNi、1.0%のAu

例1で説明した方法を使用し、Pt配合量が10重量%のPt/Ni触媒を調製した。この触媒の24.75gを、予め加熱(60℃)しておいた6リットルの脱塩水(pH6.0)に添加し、得られたスラリーを60℃に30分間維持した。H₂O(150cm³)にNaHCO₃(0.43g)を溶かし、蠕動ポンプを用いて10分間にわたってスラリーに添加し、そのスラリーを煮沸させた。この100℃の状態を30分間維持した。200cm³のH₂Oに溶かしたHAuCl₄(Au金属で0.25g当量)を蠕動ポンプによって10分間にわたって添加した。このスラリーをさらに2時間煮沸し、次いで放冷した。約80℃のホルムアルデヒド溶液(7cm³、1体積%)を蠕動ポンプによって添加した。次いでこのスラリーをさらに1時間煮沸させ、その後90℃まで放冷し、濾過し、脱塩水を用いて可溶性塩素イオンを洗浄した。濾過ケーキを105℃の空気オーブン中で終夜にて乾燥し、次いで乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。これにより、名目上の組成で10.0重量%のPt、3.0重量%のNi、1.0重量%のAuの触媒を得た。

例4

実施例：シャウニイガム炭素材上の10.0重量%Pt、3.0重量%のNi、1.0重量%のAu

例2で説明した方法を用い、Pt/Ni（10重量%Pt）触媒を調製した。次いで例3で説明した方法をこの材料について用い、Pt/Ni/Au触媒を調製した。

両方のタイプの炭素材担体におけるPt/Ni/Au触媒の活性は、標準的ハーフセル分極測定（図1と2）によって示されるように、予想以上の性能の増加を実証した。活性と性能のデータは表1にまとめてある。

表1

例	処方	名目上の配合量	活性 mA/mg Pt	性能 mV
		重量%	於 O ₂	200mA/cm ²
		Pt, Ni, Au		於 空気
1	Pt/Ni/XC72R	10, 3, 0	48.9	728
2	Pt/Ni/Sb	10, 3, 0	49.4	737
3	Pt/Ni/Au/XC72R	10, 3, 1	51.7	741
4	Pt/Ni/Au/Sb	10, 3, 1	58.0	748

例1と2で例証した従来技術の触媒の活性と性能は、白金合金触媒に期待される典型的な活性と性能を示す（例えば、F.J. LuczakとD.A. Landsmanの米国特許第4447506号を参照されたい）。

合金触媒に加えてAuを含む本発明の材料（例3と4）は、従来技術の材料を超える改良された活性と性能を示すことが容易に理解することができる。

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 94/00835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 H01M4/92 B01J23/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 H01M B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP, A, D 557 674 (STONEHART ASSOCIATES) 1 September 1993 see claims 1-6; example 2 ---	1-5, 7-9
Y	DE, A, 14 71 790 (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 29 May 1969 see claims 1-20 ---	1-5, 7, 8
Y	EP, A, D 450 849 (JOHNSON MATTEY PUBLIC LIMITED) 9 October 1991 see claims 1, 2 ---	1-5, 7, 8
A	US, A, 3 933 684 (H. G. PETROW) 20 January 1976 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 1994

Date of mailing of the international search report

26.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 94/00835

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0557674	01-09-93	NONE	
DE-A-1471790	29-05-69	GB-A- 1047933	
EP-A-0450849	09-10-91	US-A- 5068161	26-11-91
		JP-A- 4358540	11-12-92
US-A-3933684	20-01-76	NONE	

Form PCT/ISA/310 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

- (72)発明者 ラルフ, トーマス ロバートソン
イギリス国, バークシャー, アールジー 3
2 キュージェイ, リーディング, シャフ
ツバリー ロード 94
- (72)発明者 ブッキヤナン, ジェフリー スチュアート
アメリカ合衆国, ニュージャージー
08052, メーブル シェード, モンロー
バス 22